

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation</b> <sup>6</sup> : <b>C09D 201/00</b>		<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/41323</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>19. August 1999 (19.08.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP99/01009</b> <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>12. Februar 1999 (12.02.99)</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> <b>AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> <b>198 06 445.4 17. Februar 1998 (17.02.98) DE</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> <b>HERBERTS GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).</b>			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> <b>BLATTER, Karsten [DE/DE]; Ammerstrasse 10, D-50374 Erftstadt (DE). NIGGEMANN, Frank [DE/DE]; Innere Münchnerstrasse 32, D-84036 Landshut (DE). ZIMMERMANN, Frank [DE/DE]; Fasanenweg 5a, D-84160 Frontenhausen (DE).</b>			
<b>(74) Anwalt:</b> <b>TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).</b>			
<b>(54) Title:</b> <b>METHOD FOR PRODUCING POWDER COATINGS</b>			
<b>(54) Bezeichnung:</b> <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN</b>			
<b>(57) Abstract</b>			
The invention relates to a method for producing powder coatings on metallic or non-metallic surfaces, characterized in that coating powder compositions are used which contain resins which can be cross-linked by functional groups capable of forming hydrogen bridge bonds. According to the invention said functional groups are present at a concentration of more than 100 mmol/kg coating powder composition, the coating powder compositions are applied onto the substrate and melted and cured by NIR irradiation.			
<b>(57) Zusammenfassung</b>			
Verfahren zur Herstellung von Pulverüberzügen auf metallischen oder nichtmetallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Pulverüberzügen für metallische und nichtmetallische Substrate wie Holz- und Kunststoffsubstrate, Glas und Keramik.

Die dekorative und funktionale Beschichtung von Oberflächen mit Pulverlacken hat aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie der günstigen Beurteilung aus der Sicht des Umweltschutzes bei der Beschichtung von Metallen ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Zahlreiche Pulverlackformulierungen für die verschiedenen Einsatzgebiete wurden entwickelt. Die bisher zur Verfügung stehenden Verfahren zur Aushärtung von Pulverlacken erfordern, daß das auf dem Substrat abgeschiedene Pulver zunächst durch Erwärmen auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur bzw. des Schmelzpunktes der Pulverlackformulierung aufgeschmolzen wird. Als Wärmequellen dienen z.B. Konvektionsöfen, Infrarot-Strahler oder Kombinationen aus beiden. Die Aushärtung der Pulverbeschichtung erfolgt für thermisch vernetzende Systeme typischerweise durch Erwärmung auf Temperaturen zwischen 140 und 200 °C für einen Zeitraum von ca. 10 bis 30 Minuten.

Für UV-härtende Pulverlackformulierungen erfolgt die Aushärtung der aufgeschmolzenen Pulverschicht mit Hilfe von ultravioletter Strahlung innerhalb von wenigen Sekunden. Die Vernetzung der Pulverlacke erfolgt in der Regel über die Polymerisation von Doppelbindungen oder zyklischen Ethern nach radikalischem oder kationischem Reaktionsmechanismus.

Beide Verfahren haben Nachteile. Für thermisch härtende Pulverlacke sind hohe Temperaturen erforderlich, die einerseits eine Beschichtung von temperaturempfindlichen Oberflächen wie Holz oder Kunststoff nicht zulassen und andererseits bei Metallteilen einen erheblichen Energieeinsatz erfordern. Der Einsatz von UV-härtenden Pulverlacken erfordert zwei Prozeßschritte, da zunächst das Pulver durch Erwärmung aufgeschmolzen

werden muß und anschließend in einem zeiten Schritt die Aushärtung mit UV-Strahlung erfolgt. Außerdem ist die Aushärtung von pigmentierten Pulverlacken in größeren Schichtdicken schwierig, da die UV-Strahlung von den farbgebenden Komponenten absorbiert wird und damit eine Durchhärtung der Beschichtung erschwert ist.

5

Über die geschilderten üblichen Härtungsverfahren hinaus ist eine Methode bekannt, nach welcher Pulverlacke mit Hilfe von Strahlung aus dem nahen Infrarotbereich (NIR-Strahlung) ausgehärtet werden können durch Ausnutzung von hoher Strahlungsintensität (entsprechend Bär, Sedelmeyer, "Fokussierte NIR-Technologie" Jahresfachtagung "Die EPS-Praxis 1997", Bad Neuheim 27.-28.11.97). Durch diese Methode ist es möglich, das Aufschmelzen und die Aushärtung von Pulverlacken in einem Prozeßschritt vorzunehmen, wobei hohe Härtungstemperaturen erreicht werden können, ohne daß es zu einer wesentlichen Erwärmung des beschichteten Substrates kommt. Bezuglich Eigenschaften wie Beschichtungsqualität und Härte sind die erzielten Beschichtungen jedoch nicht immer zufriedenstellend und reproduzierbar zu gewährleisten.

10

15

Gemäß GB-A 2,056,885 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Cellulose-Material wie Holz und Papier beschrieben, bei dem eine Pulverbeschichtung aufgetragen und strahlengehärtet wird. Die IR-Bestrahlung erfolgt in einem Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  (Mikrometer) in einem Zeitraum von 20 bis 120 Sekunden und erfordert somit einen relativ höheren Energieaufwand zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften.

20

25

30

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem Pulverlacküberzüge erzielt werden durch Aufschmelzen und Aushärten von Pulverlack-Zusammensetzungen in einem Prozeßschritt bei kurzen Aushärtungszeiten, wobei sich die Überzüge durch eine gleichmäßige Beschichtung und verbesserte mechanische Eigenschaften sowie eine verbesserte Lösemittelbeständigkeit auszeichnen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei welchem Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei diese funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als

100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.

5 Beispielsweise können Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden auf der Basis von Polyesterharzen, Epoxidharzen, (Meth)acrylharzen und ggf. Vernetzerharzen. Als zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigte funktionelle Gruppen können die Harze beispielsweise OH, COOH, RNH, NH<sub>2</sub> und/oder SH enthalten. Als Vernetzerharze sind beispielsweise di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Dicyandiamid, Phenolharze 10 und/oder Aminoplaste geeignet. Die funktionellen Gruppen können dabei an dem zu vernetzenden Bindemittel und/oder an dem Vernetzerharz (Härter) gebunden sein.

15 Die Menge der erfindungsgemäß funktionalisierten Bindemittel und Härter wird so gewählt, daß die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg in der Pulverlackzusammensetzung enthalten sind. Beispielsweise können die Zusammensetzungen 15 bis 95 Gew.-% der erfindungsgemäß funktionalisierten Harze, wie z.B. Polyester, Epoxidharze und/oder (Meth)acrylharze und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäß funktionalisierten Härter enthalten. Dabei können als Bindemittel beispielsweise enthalten sein 20 bis 95 Gew.-% eines carboxylgruppenhaltigen Polyesters 20 und/oder 15 bis 95 Gew.-% eines hydroxyfunktionalisierten Polyesters. Erfindungsgemäße Härter, die beispielsweise für die Aushärtung von Epoxid-Bindemitteln in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt werde, können beispielsweise sein di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Dicyandiamid, Phenolharze und/oder Aminoplaste. Dabei beziehen sich die vorstehenden Angaben "mmol/kg" und "Gew.-%" jeweils auf die fertige Pulverlack-zusammensetzung (die gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffe und weitere Additive 25 enthält).

30 Zur zusätzlichen Beschleunigung der Vernetzungsreaktion können die aus der thermischen Vernetzung bekannten Katalysatoren in der erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sein. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise Zinnsalze, Phosphide, Amine und Amide. Sie sind beispielsweise in Mengen von 0,02 bis 3 Gew.-% einsetzbar.

Bevorzugt kommen derartige Vernetzungskatalysatoren zum Einsatz.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Pulverlack-Zusammensetzungen, welche als weitere Komponenten in der Pulverlacktechnologie übliche Bestandteile, wie Pigmente und/oder Füllstoffe sowie weitere Lackadditive enthalten können, auf das zu beschichtende Substrat nach üblichen Methoden aufgetragen und anschließend durch NIR-Strahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet. Das Aufschmelzen und Aushärten beträgt im allgemeinen weniger als 7 Minuten, beispielsweise 1 Sekunde bis 300 Sekunden, abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung des Pulverlackes.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyester können üblicherweise durch Reaktion von Polycarbonsäuren, deren Anhydriden und/oder Estern mit Polyalkoholen hergestellt werden, wie sie beispielsweise beschrieben sind bei D.A. Bates, "The Science of Powder Coatings", Vol. 1 u. 2, Gardiner House, London, 1990. Bevorzugt werden hydroxy- und/oder carboxyfunktionalisierte Polyesterharze verwendet. Die Hydroxy- und Carboxyfunktionen können durch geeignete Auswahl der Ausgangsstoffe und/oder deren Mengenanteile eingeführt werden.

Es sind auch Mischungen aus carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyestern einsetzbar. Die erfindungsgemäßen carboxyfunktionalisierten Polyester haben üblicherweise eine Säurezahl von 10 bis 200 mg KOH/g Harz und die hydroxylfunktionalisierten Polyester eine OH-Zahl von 10 bis 200 mg KOH/g Harz.

Als Härter für die Polyesterharze sind übliche Härte, wie beispielsweise cycloaliphatische, aliphatische oder aromatische Polyisocyanate, epoxidgruppenhaltige Vernetzer, wie beispielsweise Triglycidylisocyanat (TGIC), Polyglycidylether auf Basis Diethylenglykol, glycicylfunktionalisierte (Meth)acrylcopolymere sowie amino-, amido- oder hydroxylgruppenhaltige Vernetzer einsetzbar. Beispielsweise lassen sich carboxyfunktionalisierte Polyester mit Hilfe von mehrfunktionellen Epoxiden oder mehrfunktionellen Hydroxyalkylamiden vernetzen. Hydroxylfunktionalisierte Polyester vernetzen beispielsweise mit mehrfunktionellen Isocyanaten, die beispielsweise durch

Bildung von Urethdiongruppen reversibel blockiert sein können.

Desweiteren können auch (Meth)acrylatharze mit den erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen zum Einsatz kommen. Diese können beispielsweise aus Alkyl(meth)acrylaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und olefinischen Monomeren wie Styrol und/oder Styrol-derivaten hergestellt werden. Es kann sich auch um modifizierte Vinylcopolymeren, beispielsweise auf der Basis glydicylgruppenhaltiger Monomerer und eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomerer, z.B. Alkyl(meth)acrylat, Styrol, Styrolderivate, (Meth)acrylamid handeln oder um gepropfte Vinylcopolymeren, die beispielweise mit ethylenisch ungesättigten Säuren, Säurederivaten oder deren Anhydriden gepropft sind.

Bevorzugt werden hydroxyfunktionelle (Meth)acrylatharze verwendet.

Als übliche Härter für (Meth)acrylatharze werden beispielsweise feste Dicarbonsäuren, beispielsweise mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie carboxyfunktionelle Polymere eingesetzt.

Der verwendete Ausdruck "(Meth)acryl" steht für "Acryl" und/oder "Methacryl".

Die Einführung der erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen kann auch über die zur Vernetzung der Pulverlacke eingesetzten Härterkomponenten eingeführt werden. Dies können sein hydroxy-, carboxy-, amid- oder amingruppenhaltige Härter, insbesondere vom Verbindungstyp  $R_2NH$ ,  $RNH_2$  und  $CONHR$ , beispielsweise Aminoplastharze wie Dicyandiamid und seine Derivate, sowie Phenolharze, z.B. auf Basis von Phenol/Formaldehyd, mit einem OH-Äquivalentgewicht von 100 bis 200 g/mol, die als Härter für Epoxidharze eingesetzt werden. Darüber hinaus sind auch di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren und deren Derivate beispielsweise mit einem Carboxy-Äquivalentgewicht von 45 bis 500 g/mol verwendbar, die beispielsweise als Härter für epoxyfunktionelle Acrylatharze eingesetzt werden.

Beispiele für erfindungsgemäße Härter für Epoxidharze sind carboxylgruppenhaltige amid- und/oder amingruppenhaltige Härter, beispielsweise Dicyanamid und seine Derivate,

Carbonsäuren sowie Phenolharze.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Härter können z.B. in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, in der Pulverlackzusammensetzung enthalten sein. Beispielweise können enthalten sein 0,5 bis 5 Gew.-% Dicyandiamid, 1 bis 20 Gew.-% Phenolharz und/oder 1 bis 20 Gew.-% di- und/oder polyfunktionelle Carbonsäuren.

Generell ist auch die Einführung von erfindungsgemäßen Thiolgruppen in die Pulverlack-Zsammensetzungen möglich.

10

Es sind auch Epoxy-Polyester-Hybridsysteme mit den erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen verwendbar, beispielsweise Systeme mit einem Epoxy-Polyester-Verhältnis von 50:50 oder 30:70. In derartigen Systemen sind die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen im allgemeinen in der Polyesterkomponenten enthalten. Beispielsweise enthält eine derartige Polyesterkomponente Carboxylfunktionen.

15

Werden die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen über die zur Vernetzung der Pulverlacke eingesetzten Härterkomponenten in die Zusammensetzung eingeführt, so können die zu vernetzenden Bindemittel frei von den erfindungsgemäß funktionellen Gruppen sein, beispielsweise ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze und/oder (Meth)acrylatharze, z.B. epoxyfunktionalisierte Acrylatharze. Die zu vernetzenden Bindemittel können jedoch auch zusätzlich die erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen tragen, beispielsweise Hydroxyl- und/oder Carboxylfunktionen.

20

25

Die erfindungsgemäßen Pulverlack-Zsammensetzungen können als weitere Komponenten die in der Pulverlacktechnologie üblichen Bestandteile wie Entgasungshilfsmittel, Verlaufsmittel, Mattierungsmittel, Texturierungsmittel, Lichtschutzmittel usw. enthalten. Vorzugsweise sind die bereits beschriebenen Vernetzungskatalysatoren in dem angegebenen Mengenbereich in der Pulverlack-Zsammensetzung enthalten. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Aushärtung von Pulverklarlacken als auch für gefärbte Pulverlacke, die mit Hilfe von Pigmenten und Füllstoffen eingefärbt werden. Geeignete Pigmente und Füllstoffe sind dem Fachmann bekannt. Die Mengen liegen im üblichen, dem Fachmann

30

geläufigen Bereich. Beispielsweise können die Zusammensetzungen 0 bis 50 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Die Menge der Additive liegt beispielsweise bei 0,01 bis 10 Gew.-%. Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung kann beispielsweise enthalten 40 bis 70 Gew.-% Harz, wie Polyesterharz oder Epoxyharz, 2 bis 30 Gew.-% Vernetzer, 0 bis 50 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe, 0,02 bis 3 Gew.-% Vernetzungskatalysatoren und ggf. weitere Zusatzstoffe und Additive.

Bezüglich des Einsatzes von Hybridpulverlacken kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung beispielsweise enthalten 25 bis 70 Gew.-% Polyesterharz, 25 bis 50 Gew.-% Epoxidharz, 0 bis 50 Gew.-% Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere Zusatzstoffe und Additive.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann nach dem bekannten Extrusions-/Mahlverfahren erfolgen. Es können aber auch andere Verfahren wie z.B. die Herstellung von Pulvern durch Versprühen aus überkritischen Lösungen oder das "Non-Aqueous Dispersion" Verfahren eingesetzt werden.

Die Applikation des Pulvers auf das zu beschichtende Substrat kann nach den bekannten elektrostatischen Sprühverfahren z.B. mit Hilfe von Corona- oder Tribo-Sprühpistolen oder mit anderen geeigneten Verfahren zur Pulverapplikation erfolgen. Es ist auch möglich, das Pulver in Form einer wässrigen Dispersion als "Powder Slurry" aufzubringen. Die NIR-Strahlung kann dann vorteilhaft auch zur Entfernung des Wassers eingesetzt werden.

Zur erfindungsgemäßen Aushärtung der Pulverbeschichtung wird die aufgebrachte Pulverlack-Zusammensetzung mit Licht, dessen Maximum der Intensitätsverteilung im nahen Infrarotbereich liegt, im allgemeinen in einem Frequenzbereich von 750 bis 1200 nm (NIR), bestrahlt, wobei das Pulver zunächst aufschmilzt und anschließend in kürzester Zeit aushärtet. Dieser Vorgang kann im allgemeinen in einem Zeitraum von 2 bis 400 Sekunden ablaufen. Als NIR-Quelle können beispielsweise Halogenlampen, insbesondere Hochleistungshalogenlampen, welche beispielsweise Strahler-Temperaturen von 3500 K erreichen können, verwendet werden.

Erfnungsgemäß ist es vorteilhaft, das Aufschmelzen und Aushärten der erfundungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzung in einem Zeitraum von 1 bis 300 Sekunden, bevorzugt 1 bis 30 Sekunden, mit energiereicher NIR-Strahlung vorzunehmen, welche eine Leistung von mehr als 1 Watt/cm<sup>2</sup>, bezogen auf die bestrahlte Fläche, bevorzugt mehr als 10 Watt/cm<sup>2</sup>, aufweist.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden. Für eine kontinuierliche Verfahrensweise können die beschichteten Substrate beispielsweise an einer oder mehreren fest installierten NIR-Strahlungsquellen

10 vorbeigeführt werden. Es kann aber auch die NIR-Strahlungsquelle beweglich gestaltet werden.

15 Die NIR-Bestrahlung kann in Kombination mit konventionellen Wärmequellen wie Infrarotstrahlung oder Konvektionsöfen sowie ggf. mit zusätzlichen Reflektorsystemen und/oder Linsensystemen zur Verstärkung der Strahlung eingesetzt werden.

20 Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten, für die Beschichtung von großen, massiven Bauteilen oder für Beschichtungsaufgaben, für die eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit erforderlich ist. Beispiele für temperaturempfindliche Substrate sind Naturholz- oder Holzwerkstoffoberflächen, Kunststoffoberflächen oder Metallteile, die weitere wärmeempfindliche Komponenten wie z.B. Flüssigkeiten oder Schmierstoffe enthalten. Darüber hinaus sind auch übliche Metallsubstrate sowie Glas und Keramik beschichtbar.

25 Insbesondere können auch funktionelle Beschichtungen auf Rohre, Metallteile zur Betonverstärkung oder Konstruktionselemente erfolgen sowie Beschichtungen auf großflächige Bauteile, die nicht in einem Ofen erwärmt werden können, beispielsweise Stahlkonstruktionen, Brücken, Schiffe.

30 Das erfundungsgemäße Verfahren lässt sich auch für das Hochgeschwindigkeitsbeschichten mit Pulverlack auf z.B. Metall, Holz, Papier und Folie einsetzen, beispielsweise für das Coil Coating Verfahren mit Beschichtungsgeschwindigkeiten von z.B. > 50 m/min.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Aufschmelzen und Aushärten von Pulverlacken in einem einzigen Verfahrensschritt bei kurzen Aushärtungszeiten und ermöglicht mit der erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzung eine gleichmäßige Beschichtung der Substrate während des Aufschmelz- und Aushärtungsprozesses. Darüber hinaus werden durch Verwendung der erfindungsgemäßen Pulverlack-Zusammensetzung die mechanischen Eigenschaften und der Verlauf der Beschichtungen verbessert.

Aufgrund der einfachen Handhabung der NIR-Strahlungsquelle, der kurzen Aushärtungszeiten und der selektiven Erwärmung der Pulverschicht sowie der erzielten qualitativen Vorteile bei der Beschichtung erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren den Einsatz von Pulverbeschichtungen in Bereichen wie dem Stahlbau (Brücken, Hochhauskonstruktionen, Schiffsbau, Industrieanlagen etc.), wo bisher der Einsatz von Pulverlackbeschichtungsverfahren aufgrund der Größe der zu beschichtenden Objekte nicht möglich war.

15

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert:

#### **Beispiel 1**

Ein außenbeständiger, grau-weiß eingefärbter Pulverlack, der 60 Gew.-% eines Polyesters mit einer Säurezahl von 30 mg KOH/g Harz (320 mmol COOH/kg Pulverlack), 5,5 Gew.-% Epoxidhärter PT910 (Ciba Spezialitätenchemie), 4,0 Gw.-% Additive und 30,5 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe enthält, wird auf ein Prüfblech mit Hilfe einer Tribo-Pistole aufgesprührt.

25

Das Blech wird anschließend für 8 Sekunden mit einer NIR-Strahlungsquelle der Firma Industrie SerVis mit einer Leistung von ca. 40 Watt/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Man erhält eine vollständig ausgehärtete, gleichmäßige Pulverbeschichtung von 60 µm Schichtdicke, die einen guten Verlauf, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

30

#### **Beispiel 2**

Ein blau eingefärbter Epoxy-Polyester (50:50) Hybrid Pulverlack, der 28 Gew.-% eines

Polyesters mit einer Säurezahl von 50 mg KOH/g Harz (249 mmol COOH/kg Pulverlack), 28 Gew.-% Epoxid, 4 Gew.-% Additive und 30,5 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe enthält, wird auf ein Prüfblech mit Hilfe einer Tribo-Pistole aufgesprührt. Das Blech wird anschließend für 10 Sekunden mit einer NIR-Strahlungsquelle der Firma Industrie SerVis mit einer Leistung von ca. 40 Watt/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Man erhält eine vollständig ausgehärtete, gleichmäßige Pulverbeschichtung von 7 µm Schichtdicke, die einen guten Verlauf, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

10 **Beispiel 3**

Ein weiß eingefärbter Pulverlack, der 52 Gew.-% Epoxidharz, eine Mischung aus 7,9 Gew.-% eines Phenolharzes (299 mmol OH/kg Pulverlack) und 1 Gew.-% Dicyandiamid (357 mmol NH/kg Pulverlack), 3,3 Gew.-% Verlaufsmittel und 35,9 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe enthält, wird auf ein Prüfblech mit Hilfe einer Tribo-Pistole aufgesprührt.

15 Das Blech wird anschließend für 15 Sekunden mit einer NIR-Strahlungsquelle der Firma Industrie SerVis mit einer Leistung von ca. 40 Watt/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Man erhält eine vollständig ausgehärtete, gleichmäßige Pulverbeschichtung von 60 µm Schichtdicke, die einen guten Verlauf, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

20 **Beispiel 4**

Ein außenbeständiger, weiß eingefärbter Pulverlack, der 58 Gew.-% eines Polyesters mit einer OH-Zahl von 25 mg KOH/g Harz (258 mmol OH/kg Pulverlack), 8,0 Gew.-% Uretdion-Härter, 4 Gew.-% Additive und 30 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe enthält, wird auf ein Prüfblech mit Hilfe einer Tribo-Pistole aufgesprührt.

25 Das Blech wird anschließend für 10 Sekunden mit einer NIR-Strahlungsquelle der Firma Industrie SerVis mit einer Leistung von ca. 40 Watt/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Man erhält eine vollständig ausgehärtete, gleichmäßige Pulverbeschichtung von 83 µm Schichtdicke, die einen guten Verlauf, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

**Beispiel 5**

Ein außenbeständiger, weiß-grau eingefärbter Pulverlack, der 61 Gew.-% eines Polyesters mit einer Säurezahl von 33 mg KOH/g Harz (358 mmol COOH/kg Pulverlack), 4,5 Gew.-% Epoxid-Härter TGIC (PT 810, Ciba Spezialitätenchemie), 4,0 Gew.-% Additive und 30,5 Gew.-% Pigmente und Füllstoffe enthält, wird mit Hilfe einer Tribo-Pistole auf ein Prüfblech aufgesprührt.

Das Blech wird anschließend für 8 Sekunden mit einer NIR-Strahlungsquelle der Firma Industrie SerVis mit einer Leistung von ca. 40 Watt/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Man erhält eine vollständig ausgehärtete, gleichmäßige Pulverbeschichtung von 60 µm Schichtdicke, die einen guten Verlauf, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

**Vergleichsbeispiel 1**

Ein UV-härtbarer Pulverklarlack, der einen ungesättigten Polyester, Urethanacrylat als Co-Bindemittel und einen UV-Initiator enthält, wie z.B. in EP 0 585 742 beschrieben, wird mit einer Tribo-Pistole auf ein Prüfblech aufgesprührt.

Nach 60 Sekunden Bestrahlung mit dem NIR-Strahler analog Beispiel 1 erhält man eine nur teilweise verlaufene, ungleichmäßige Beschichtung, die keine guten mechanischen Eigenschaften und keine Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

**Vergleichsbeispiel 2**

Ein Pulverklarlack, der epoxy-funktionelles Acrylatharz und mehrfunktionelles aliphatisches Carbonsäureanhydrid als Härterkomponente enthält, wird mit einer Tribo-Pistole auf ein Prüfblech aufgesprührt. Nach 60 Sekunden Bestrahlung mit dem NIR-Strahler analog Beispiel 1 erhält man eine ungleichmäßige Beschichtung, die keine guten mechanischen Eigenschaften und keine Lösungsmittelbeständigkeit aufweist. Auch längere Bestrahlungszeiten ergeben keine befriedigende Beschichtung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Pulverüberzügen auf metallischen oder nicht-metallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.  
5
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen Harze mit funktionellen Gruppen OH, COOH, NH<sub>2</sub>, NHR und/oder SH enthält.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen Polyesterharze und/oder (Meth)acrylatharze mit den funktionellen Gruppen OH, COOH, NH<sub>2</sub>, NHR und/oder SH enthalten.  
20
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen Vernetzerharze mit den funktionellen Gruppen OH, COOH, NH<sub>2</sub>, NHR und/oder SH enthalten.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß 0,02 bis 3 Gew.-% Vernetzungskatalysatoren in der Zusammensetzung enthalten sind.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 95 Gew.-% eines Carboxygruppen enthaltenden Polyesters mit einer Säurezahl von 10 bis 200 mg KOH/g Harz enthalten sind.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß 15 bis 95 Gew.-% eines Hydroxy-Gruppen enthaltenden Polyesters mit einer OH-Zahl von 10 bis 200 mg KOH/g in der Zusammensetzung enthalten sind.
- 5 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 5 Gew.-% Dicyandiamid in der Zusammensetzung enthalten sind.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 20 Gew.-% eines Phenolharzes mit einem OH-Gruppen-Äquivalentgewicht von 100 bis 200 g/mol in der Zusammensetzung enthalten sind.
- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 20 % einer di- und/oder polyfunktionellen Carbonsäure mit einem Equivalentgewicht von 45 bis 500 g/mol Carboxylgruppen enthalten sind.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.
- 20 12. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufschmelzen und Aushärten in einer Zeit von 1 bis 300 Sekunden mit einer Strahlungsleistung von mehr als 1 W/cm<sup>2</sup> erfolgt.
13. Überzüge, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 12 hergestellt sind.
- 25 14. Verwendung der Pulverüberzüge gemäß Anspruch 1 bis 13 zur Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen, Kunststoffen, Glas, Keramik sowie Metallen.
15. Verwendung der Pulverüberzüge gemäß Anspruch 14 zur Beschichtung von Substraten, die aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind und ggf. 30 wärmeempfindliche Komponenten enthalten.
16. Verwendung der Pulverüberzüge gemäß Anspruch 14 und 15 zur Beschichtung von

Substraten, die nicht in einem Ofen ausgehärtet werden können, wie Stahlkonstruktionen, Brücken, Schiffe.

17. Verwendung der Pulverüberzüge gemäß Anspruch 14 und 15 für Coil Coating  
5 Verfahren mit einer Bandgeschwindigkeit von mehr als 50 m/min.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :</b> <b>C09D 5/03, 201/02</b>		<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/41323</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> <b>19. August 1999 (19.08.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> <b>PCT/EP99/01009</b>		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BA, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, HU, ID, JP, KR, LT, LV, MX, NO, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> <b>12. Februar 1999 (12.02.99)</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 06 445.4 17. Februar 1998 (17.02.98) DE		<b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> <b>30. September 1999 (30.09.99)</b>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HERBERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BLATTER, Karsten [DE/DE]; Ammerstrasse 10, D-50374 Erftstadt (DE). NIGGEMANN, Frank [DE/DE]; Innere Münchnerstrasse 32, D-84036 Landshut (DE). ZIMMERMANN, Frank [DE/DE]; Fasanenweg 5a, D-84160 Frontenhausen (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			
<b>(54) Title:</b> <b>METHOD FOR PRODUCING POWDER COATINGS</b>			
<b>(54) Bezeichnung:</b> <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERÜBERZÜGEN</b>			
<b>(57) Abstract</b>			
<p>The invention relates to a method for producing powder coatings on metallic or non-metallic surfaces, characterized in that coating powder compositions are used which contain resins which can be cross-linked by functional groups capable of forming hydrogen bridge bonds. According to the invention said functional groups are present at a concentration of more than 100 mmol/kg coating powder composition, the coating powder compositions are applied onto the substrate and melted and cured by NIR irradiation.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b>			
<p>Verfahren zur Herstellung von Pulverüberzügen auf metallischen oder nichtmetallischen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverlack-Zusammensetzungen verwendet werden, die Harze enthalten, welche über funktionelle Gruppen, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, vernetzt werden können, wobei die funktionellen Gruppen in einer Konzentration von mehr als 100 mmol/kg Pulverlack-Zusammensetzung enthalten sind, die Pulverlack-Zusammensetzungen auf das Substrat aufgebracht werden und durch NIR-Bestrahlung aufgeschmolzen und ausgehärtet werden.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	Application No
PCT/EP 99/01009	

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09D5/03 C09D201/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 426 (C-1094), 9 August 1993 (1993-08-09) & JP 05 092172 A (TAWADA:KK), 16 April 1993 (1993-04-16) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 011, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188632 A (SHOWA DENKO KK), 23 July 1996 (1996-07-23) abstract	1
A	WO 92 01517 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;HOECHST ITALIA (IT)) 6 February 1992 (1992-02-06) claims 1,6,7	1
-/-/		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 1999		05/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Niaounakis, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/01009

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 445 556 A (ARMCO INC) 11 September 1991 (1991-09-11) claims 1,4,8 -----	1
A	GB 2 056 885 A (BLUNDELL PERMOGLAZE LTD) 25 March 1981 (1981-03-25) cited in the application claims 1,8,9,16,17 -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/01009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 05092172	A 16-04-1993	NONE		
JP 08188632	A 23-07-1996	NONE		
WO 9201517	A 06-02-1992	IT 1243350 B 10-06-1994		
		AT 129440 T 15-11-1995		
		AU 651836 B 04-08-1994		
		AU 8103591 A 18-02-1992		
		DE 69114135 D 30-11-1995		
		DE 69114135 T 15-05-1996		
		DK 539410 T 11-03-1996		
		EP 0539410 A 05-05-1993		
		ES 2081486 T 01-03-1996		
		FI 930170 A 15-01-1993		
		US 5387442 A 07-02-1995		
EP 0445556	A 11-09-1991	US 5059446 A 22-10-1991		
		AT 115011 T 15-12-1994		
		AU 627647 B 27-08-1992		
		AU 7103491 A 15-08-1991		
		CA 2035609 A 15-08-1991		
		DE 69105554 D 19-01-1995		
		DE 69105554 T 13-04-1995		
		ES 2064779 T 01-02-1995		
		GR 3015272 T 30-06-1995		
		JP 7068199 A 14-03-1995		
		US 5176755 A 05-01-1993		
GB 2056885	A 25-03-1981	GB 2055619 A 11-03-1981		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/01009

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C09D5/03 C09D201/02		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09D B05D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 426 (C-1094), 9. August 1993 (1993-08-09) & JP 05 092172 A (TAWADA:KK), 16. April 1993 (1993-04-16) Zusammenfassung	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 011, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 188632 A (SHOWA DENKO KK), 23. Juli 1996 (1996-07-23) Zusammenfassung	1
A	WO 92 01517 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;HOECHST ITALIA (IT)) 6. Februar 1992 (1992-02-06) Ansprüche 1,6,7	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  27. Juli 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  05/08/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Niaounakis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01009

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 445 556 A (ARMCO INC) 11. September 1991 (1991-09-11) Ansprüche 1,4,8 ---	1
A	GB 2 056 885 A (BLUNDELL PERMOGLAZE LTD) 25. März 1981 (1981-03-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,9,16,17 ---	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 05092172	A	16-04-1993	KEINE		
JP 08188632	A	23-07-1996	KEINE		
WO 9201517	A	06-02-1992	IT AT AU AU DE DE DK EP ES FI US	1243350 B 129440 T 651836 B 8103591 A 69114135 D 69114135 T 539410 T 0539410 A 2081486 T 930170 A 5387442 A	10-06-1994 15-11-1995 04-08-1994 18-02-1992 30-11-1995 15-05-1996 11-03-1996 05-05-1993 01-03-1996 15-01-1993 07-02-1995
EP 0445556	A	11-09-1991	US AT AU AU CA DE DE ES GR JP US	5059446 A 115011 T 627647 B 7103491 A 2035609 A 69105554 D 69105554 T 2064779 T 3015272 T 7068199 A 5176755 A	22-10-1991 15-12-1994 27-08-1992 15-08-1991 15-08-1991 19-01-1995 13-04-1995 01-02-1995 30-06-1995 14-03-1995 05-01-1993
GB 2056885	A	25-03-1981	GB	2055619 A	11-03-1981